

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-317183

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.CI.

C25D 3/48

(21)Application number : 09-141080

(71)Applicant : DAIWA KASEI KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 16.05.1997

(72)Inventor : MASAKI SEIJI  
TAKEUCHI TAKAO  
HIRANO KAZUHIKO  
KOBASHI YASUTO  
OBATA KEIGO

## (54) NON-CYAN GOLD ELECTROPLATING BATH

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a mercaptocarboxylic acid gold plating bath excellent in bath stability as a non-cyan electroplating bath by using acetyl cysteine, which is one kind of the mercaptocarboxylic acid, as a complexing agent.

**SOLUTION:** This mercaptocarboxylic acid gold plating bath contains one or more kinds of an alkali metal salt or ammonium salt of an acetyl cysteine gold complex, a cysteine gold complex, a mercaptosuccinic acid gold complex, gold chloride and a sulfurous acid gold complex and 1-100 g/l acetyl cysteine as the complexing agent. Though clear limiting point is not present in the suitable quantity of the complexing agent, an object to obtain a bath excellent in the stability with time is not attained if the quantity is too small and on the other hand, the rate of deposition is lowered and the cost of the bath is increased if the quantity is excess. In such a case, as an auxiliary complexing agent, cysteine or mercaptosuccinic acid can be added and as the result, the rate of plating is increased. Further a metal element in addition to gold can be added to increase the hardness of the film or to change the color tone.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317183

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C25D 3/48

識別記号

F I  
C25D 3/48

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-141080

(22) 出願日 平成9年(1997)5月16日

(71) 出願人 593002540

株式会社大和化成研究所  
兵庫県明石市二見町南二見21-8

(72) 発明者 正木 征史

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社  
大和化成研究所内

(72) 発明者 武内 孝夫

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社  
大和化成研究所内

(72) 発明者 平野 和彦

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社  
大和化成研究所内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非シアンの電気金めっき浴

(57) 【要約】

【課題】 沐浴安定性に優れた非シアンの電気金めっき浴  
を提供する。

【解決手段】 この金めっき浴は、金の供給源としてアセチルシスティン金錯体、システィン金錯体、メルカプトコハク酸金錯体、塩化金錯体、亜硫酸金錯体並びにそれらのアルカリ金属塩及び(又は)アンモニウム塩から選ばれた非シアン系の金化合物の1種又は2種以上を含み、錯化剤として1~100g/lのアセチルシスティンを含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金の供給源としてアセチルシスティン金錯体、システィン金錯体、メルカプトコハク酸金錯体、塩化金錯体、亜硫酸金錯体のアルカリ金属塩及び(又は)アンモニウム塩から選ばれた非シアン系の金化合物の1種又は2種以上を含み、錯化剤として1~100g/1のアセチルシスティンを含有することを特徴とする非シアンの電気金めっき浴。

【請求項2】 補助錯化剤として、さらにシスティン及び(又は)メルカプトコハク酸を添加してなることを特徴とする請求項1記載の非シアンの電気金めっき浴。

【請求項3】 金めっき皮膜の硬度を増大したり、色調を変化させるために金以外の金属元素の可溶性化合物をさらに添加してなることを特徴とする請求項1又は2記載の非シアンの電気金めっき浴。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、めっき技術に関し、特に非シアンの電気金めっき浴に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 金めっきは、電気めっき、置換型無電解めっき、還元型無電解めっきの各方法を用いて行われている。いずれの方法においても、主としてシアン化金錯体を用いる浴が行われているが、近年、公害・環境問題から非シアンの浴として亜硫酸金錯体を用いる浴も工業的に行われるようになっている。

【0003】 電気めっき法による金めっきについても、非シアンの浴としては亜硫酸金錯体を用いる方法が広く検討され、工業的にも行われているが、めっき浴の安定性がシアン浴に比べて劣るため、工業的に広く利用されるに至らないという欠点があった。

【0004】 このような現状に対して、非シアンの電気めっき法において、金単独或いは金合金めっき浴について亜硫酸錯体浴以外にも種々の検討が行われており、メルカプトコハク酸(チオリンゴ酸)を用いた浴も有力な非シアン浴の一つと考えられている。

【0005】 例えば、特開昭53-37149号には金化合物としてメルカプトコハク酸アンモニウム金やメルカプトグリコール酸アンモニウム金などを用いる浴が、特開昭52-102842号には金の供給源としてチオカルボン酸の金錯体を用い、補助電導塩及び添加剤を加えた浴からの金めっき法が、特公昭54-6016号には、錯化剤としてチオリンゴ酸を用いた浴から金-ルテニウム合金をめっきする方法が、特公昭54-35866号には、錯化剤としてチオリンゴ酸を用いた浴から金-パラジウム合金をめっきする方法が、特公昭57-26353号には、チオリンゴ酸金塩等と錯化剤としてチオシアン酸塩を含む金合金めっき浴が、特公昭58-5273号には、チオリンゴ酸金、チオリンゴ酸及び銅、銀、カドミウム、亜鉛、インジウム、アンチモン等の塩

を用いた浴から硬質金合金被膜を製造する方法が、それぞれ開示されている。

【0006】 しかしながら、メルカプトコハク酸を錯化剤とする金或いは金合金めっき浴は、建浴当初は安定な浴であるが、上記特公昭57-26353において「金還元を防止し、寿命を長くするためにチオシアン酸化合物を添加して金錯塩を安定化し」と述べられ、金源としてチオリンゴ酸金塩が用いられているにもかかわらず、錯化剤としてチオシアン酸塩を用いざるを得なかったことからもわかるように、経時劣化が避けられないという問題があった。しかしながら、安定化のためにチオシアン酸塩を用いる場合には、溶液が強酸性になるとチオシアン酸イオンからシアンを遊離する危険性があり、排水処理上に問題を残したものと考えざるを得なかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 非シアンの電気金めっき浴として浴安定性に優れたメルカプトカルボン酸金めっき浴を開発し、もって金めっきにおける公害・環境問題を解決することを本願発明の目的とした。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本願の発明者らは、亜硫酸金めっき浴に代替しうる新規な非シアン金錯体の電気めっき浴への使用の可能性を鋭意検討した結果、メルカプトカルボン酸の一種であるアセチルシスティンを錯化剤として用いた場合に、浴は優れた安定性を示し、良好なめっき皮膜を与えることを見出し、上記金めっきにおける公害・環境問題を解決するに至った。

【0009】 本発明は、金の供給源として非シアン系の金化合物の1種又は2種以上を含み、錯化剤として1~100g/1のアセチルシスティンを含有することを特徴とする非シアンの電気めっき浴である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に用いるめっき浴の金の供給源としては、技術的にはシアン錯体を用いることもできるが、環境・公害問題を解決するという本願発明の趣旨から、シアン錯体を用いることは好ましくない。したがつて、金の供給源としては、非シアンの金化合物であるメルカプトコハク酸金錯体、アセチルシスティン金錯体、システィン金錯体、塩化金錯体、亜硫酸金錯体等並びにそれらのアルカリ金属塩及び(又は)アンモニウム塩から選ばれた1種又は2種以上が用いられる。

【0011】 本願発明の金めっき浴における金の濃度は、0.1~50g/1の範囲が用いられ、一層好適には1~30g/1が用いられる。

【0012】 該金めっき浴には、錯化剤としてアセチルシスティンが用いられるが、その使用量は上記の金の濃度によって適宜選定されるが、1~100g/1であり、さらに好適には3~70g/1である。

【0013】 該錯化剤の好適な使用量に明瞭な限界点はないが、少量すぎる場合には経時安定性に優れた浴とい

う所期の目的を達成せず、過剰な場合には、析出速度を低下させるという問題点を生ずる可能性があるとともに、工業的にはめっき浴コストを上昇させるという問題を生じる。

【0014】該金めっき浴のpHは1~12の範囲で適宜調整するが、さらに好適には4~10の範囲に調整する。

【0015】該浴のpHの調整は、公知の酸又はアルカリを用いることができるが、一般的には酸としては硫酸を、アルカリとしては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム及び(又は)アンモニアを用いる。

【0016】また、該浴は、pHを安定化するために、公知のpH緩衝剤、例えばリン酸、硼酸、四硼酸、酢酸、酒石酸、クエン酸及びそれらの塩、塩化アンモニウム、炭酸ナトリウムなどの1種又は2種以上を適宜添加して用いることができる。

【0017】さらに、該浴は、浴の電導度を向上させるために、公知の電導塩、例えば硫酸、塩酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩などの1種又は2種以上を適宜添加して用いることができる。

【0018】本発明の金めっき浴からのめっきは、一般に0.1~10A/dm<sup>2</sup>の電流密度で行われる。この範囲では、良好な光沢或いは半光沢状の金めっき皮膜が得られる。該浴は、10~90℃の範囲で用いることができ、さらに好適には20~70℃の範囲で用いる。

【0019】本願発明の第2の態様は、金の供給源として非シアン系の金化合物を含み、錯化剤としてアセチルシステインを含有するという上述の浴に、さらに、補助錯化剤としてシステイン及び(又は)メルカプトコハク酸を添加した金めっき浴である。

【0020】すなわち、アセチルシステインを錯化剤とする浴は経時安定性に優れためっき浴であるが、該浴の析出速度が比較的遅いという弱点がある。工業的には析出速度が速い方が望ましいため、析出速度の増大について鋭意検討した結果、補助錯化剤としてシステイン及び(又は)メルカプトコハク酸を添加すると、めっき速度が増大することがわかった。

【0021】これは、システイン及び(又は)メルカプトコハク酸の方がアセチルシステインよりもラビリティーが大きいことによるものと考えられる。

【0022】一方、ラビリティーが大きいことは、前述のメルカプトコハク酸を錯化剤とする旧来の浴にみられるように、浴の安定性を低下させる要因でもあるので、システイン及び(又は)メルカプトコハク酸の過剰の添

#### 浴(A) :

メルカプトコハク酸金(金として)	10 g/l
メルカプトコハク酸	25 g/l
硼酸	10 g/l
pH	9
温度	50 ℃

加は、本願発明の目的である浴の良好な経時安定性を損なうことに繋がる。

【0023】錯化剤を混合添加した場合の浴中での錯体の存在比率は、単純塩のように添加量だけには比例せず、安定度定数と関連する。アセチルシステインとシステイン又はメルカプトコハク酸のラビリティー及びスタビリティーの違いは数値的には明確ではないので、めっき浴が安定である領域を実験的に確かめた。

【0024】すなわち、アセチルシステインを錯化剤とする浴の経時安定性を損ねることなく、しかも析出速度を増大させるためには、システイン及び(又は)メルカプトコハク酸の使用量は、アセチルシステインの概ね10倍以内に制限することで解決されることが明らかになった。

【0025】さらに、本発明の金めっき浴には、金めっき皮膜の硬度を増大したり、色調を変化させるために金以外の金属元素を添加して合金化させることができる。そのような目的のためには、銀、銅、インジウム、鉄、ニッケル、コバルト、鉛、錫、カドミウム、アンチモン、ビスマス、亜鉛、ヒ素、タリウム、セレン、テルル、セシウムなど、従来からシアン浴において利用されている公知の元素が利用できる。これらの元素は、それら元素の可溶性の化合物、例えば、硫酸のような無機酸の塩、有機酸の塩、有機スルホン酸の塩、スルファミン酸の塩などの形で或いはそれらの金属の水酸化物や酸化物を下記のような錯化剤で可溶化した形で本発明のめっき浴に添加することができる。

【0026】さらに、塩として添加されたそれらの金属を浴中に安定に保持するために、錯化剤として公知のEDTA、クエン酸、酒石酸、グルコン酸などの錯化剤をさらに添加して用いることができる。

#### 【0027】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の数例の実施例に限定されるものではない。

【0028】下記の比較例及び実施例に示した浴300mlを用いて2×2.5cmの試料に1A/dm<sup>2</sup>でめっきを続け、電解経時変化試験を行った。浴中の金濃度をほぼ一定にするために、約500クーロン毎に金塩を補給して浴を補正した。

#### 【0029】比較例1

比較例として下記(A)のメルカプトコハク酸金めっき浴を用いた。

【0030】電解経時変化試験において3A・Hr／1  
経過後に電流効率が低下し、析出速度は建浴当初の36  
%まで低下した。

## 浴(B) :

アセチルシスティン金(金として)	10	g／1
アセチルシスティン	25	g／1
硼酸	10	g／1
pH	9	
温度	50	℃

【0032】電解経時変化試験において10A・Hr／1  
経過後においても析出速度は建浴当初の82%であつ  
た。

【0033】0.1～5A/dm<sup>2</sup> の電流密度で良好な  
浴(C) :

アセチルシスティン金(金として)	15	g／1
アセチルシスティン	5	g／1
メルカプトコハク酸	20	g／1
硫酸カリウム	60	g／1
硼砂	5	g／1
クエン酸水素カリウム	6	g／1
pH	5	
温度	50	℃

【0035】電解経時変化試験において10A・Hr／1  
経過後においても析出速度は建浴当初の76%であつ  
た。

## 浴(D) :

メルカプトコハク酸金(金として)	5	g／1
アセチルシスティン	3	g／1
メルカプトコハク酸	20	g／1
硫酸カリウム	60	g／1
硼酸	10	g／1
pH	10	
温度	60	℃

【0037】電解経時変化試験において10A・Hr／1  
経過後においても析出速度は建浴当初の77%であつ  
た。

## 浴(E) :

メルカプトコハク酸金(金として)	1	g／1
アセチルシスティン	5	g／1
システィン	10	g／1
硫酸カリウム	60	g／1
リン酸2水素カリウム	30	g／1
pH	4	
温度	60	℃

【0039】電解経時変化試験において10A・Hr／1  
経過後においても析出速度は建浴当初の83%であつ  
た。

## 浴(F) :

塩化金酸ナトリウム(金として)	30	g／1
アセチルシスティン	60	g／1

## 【0040】実施例5

下記(F)の金めっき浴を用いた。

7

メルカプトコハク酸	10 g / l
硫酸カリウム	100 g / l
酢酸ナトリウム	10 g / l
pH	8
温度	20 °C

【0041】電解経時変化試験において 10 A・Hr / l 経過後においても析出速度は建浴当初の 88 % であつた。

【0042】実施例 6  
下記 (G) の金めっき浴を用いた。

## 浴 (G) :

メルカプトコハク酸金 (金として)	10 g / l
アセチルシスティン	10 g / l
メルカプトコハク酸	20 g / l
システィン	10 g / l
硫酸ニッケル	3 g / l
クエン酸ナトリウム	80 g / l
pH	5.5
温度	40 °C

【0043】電解経時変化試験において 10 A・Hr / l 経過後においても析出速度は建浴当初の 73 % であつた。

【0044】実施例 7  
下記 (H) の金めっき浴を用いた。

20

## 浴 (H) :

メルカプトコハク酸金 (金として)	10 g / l
アセチルシスティン	5 g / l
メルカプトコハク酸	20 g / l
スルファミン酸インジウム	5 g / l
酒石酸ナトリウムカリウム	80 g / l
硫酸カリウム	60 g / l
リン酸 2 水素カリウム	30 g / l
pH	5.5
温度	60 °C

【0045】電解経時変化試験において 10 A・Hr / l 経過後においても析出速度は建浴当初の 75 % であつた。

【0046】実施例 8  
下記 (I) の金めっき浴を用いた。

## 浴 (I) :

メルカプトコハク酸金 (金として)	10 g / l
アセチルシスティン	5 g / l
メルカプトコハク酸	20 g / l
2-プロパノールスルホン酸銀	3 g / l
EDTA	20 g / l
硫酸カリウム	60 g / l
リン酸 2 水素カリウム	30 g / l
pH	5.5
温度	60 °C

【0047】電解経時変化試験において 10 A・Hr / l 経過後においても析出速度は建浴当初の 81 % であつた。

【0048】実施例 9  
下記 (J) の金めっき浴を用いた。

## 浴 (J) :

メルカプトコハク酸金 (金として)	10 g / l
アセチルシスティン	5 g / l
メルカプトコハク酸	20 g / l

9

硫酸第一錫	6	g / 1
グルコン酸ナトリウム	80	g / 1
硫酸カリウム	60	g / 1
リン酸2水素カリウム	30	g / 1
pH	5.5	
温度	60	℃

【0049】電解経時変化試験において10A・Hr／1経過後においても析出速度は建浴当初の8.6%であった。

【0050】上述のように、めっき浴の電解経時劣化試験の結果、実施例1～6の本願発明の浴においては、通電10A・Hr／1後のおいても、比較例のメルカプトコハク酸において認められるような浴の劣化が認められず、極めて安定な浴であった。

10

## 【0051】

【発明の効果】本発明において用いる非シアンの電気金めっき浴は、従来検討されてきた非シアン金めっき浴としてのメルカプトコハク酸浴と比較して、浴安定性に優れたものであり、本法の発明によって、これまで浴寿命が短いことから遅れていた金めっき浴の非シアン浴への転換を容易ならしめるものである。

## フロントページの続き

(72) 発明者 小橋 康人

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社  
大和化成研究所内

(72) 発明者 小幡 恵吾

兵庫県明石市二見町南二見21-8 株式会社  
大和化成研究所内